微孔晶体的晶化

全晓强^{①②}, 闫文付^{①*}

① 吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012;

② 中国民航大学理学院, 天津 300300

* 联系人, E-mail: yanw@jlu.edu.cn

2015-05-04 收稿, 2015-06-23 接受, 2015-07-31 网络版发表

国家自然科学基金(21171063)、国家优秀青年科学基金(21222103)、国家重点基础研究发展计划(2011CB808703)和中央高校基本科研业务费(3122013C014)资助

摘要 从宏观和微观角度简要总结了微孔晶体晶化过程及晶化机理的研究, 包括微孔晶体的成核与晶体生长(宏观角度)、晶化机理的主要观点、结构导向效应、研究微孔晶体晶化的主要技术手段及最新的研究思路和策略(微观角度). 借鉴于致密晶体晶化行为的研究, 微孔晶体的晶化过程分为成核与晶体生长两个阶段. 在成核阶段, 提出了晶核可以从液相(液相成核)、固相(固相成核)或固液相(双相成核)中成核, 后被统一为“通用”成核机制. 在晶体生长阶段, 研究主要集中于生长模式. 受制于当前较低分辨率和灵敏度的表征手段以及合成体系的复杂度, 人们对晶体的成核与生长机制的认识还存在着极大的争议. 在微孔晶体的晶化过程及晶化机理研究中, 一项重要的内容是通过特定的表征手段确认在晶化过程中生成的小结构单元, 包括色谱、电喷雾质谱、原位和非原位核磁共振、紫外拉曼光谱等. 结合实验数据和理论计算可以确定一些单靠实验数据不能确认的结构单元. 在微孔晶体的晶化过程中, 结构导向剂起到了极其关键的作用. 本文简要总结了结构导向剂的种类和导向的典型结构. 最后介绍了新近提出的“反向进化”法, 该方法可用于研究在晶化的早期阶段生成的小结构单元及晶化起点的结构.

关键词

微孔晶体
开放骨架
晶化机理
成核
晶体生长
结构导向效应

以沸石分子筛为代表的微孔晶体具有规则的孔道或笼型结构, 因在晶体中存在着由客体物种占据的空间, 这类结晶性材料也被称为开放骨架材料. 之后, 开放骨架材料的范围又被扩展到含有客体物种的一维链状、二维层状以及含有嵌断结构的三维磷酸盐化合物. 微孔晶体的孔径一般小于20 Å, 骨架一般由TO₄四面体(T为Al, P, Si)通过共用氧原子连接而成. 最初微孔晶体的骨架元素为Si, Al, P, 后来研究者将多种主族及过渡金属元素引入到开放骨架中(V, Mo, Co, Ge, B, Fe等), 使结构中T原子的配位形式也呈现多样化, 配位数可以为4, 5, 6, 也可存在=O, -OH端基等, 极大丰富了微孔晶体的结构类型和组成. 结晶性微孔材料不仅在催化、吸附分离、离子交

换等方面有着重要的应用, 在光、电、磁、传感、防腐等方面也逐步显示出新的应用价值. 因此, 在过去的半个多世纪中, 微孔晶体材料一直是无机化学与功能材料最活跃的研究领域之一, 新结构、新功能微孔晶体材料的合成与开发是此领域研究的焦点^[1,2].

除天然沸石矿外, 人工合成是获取这类材料的另外一种重要途径. 到目前为止, 在工业上有着重要应用的微孔晶体材料均来自于人工合成. 合成这类材料时, 需要将提供骨架元素的原料、溶剂以及额外的添加物按照一定的比例混合均匀, 装填到密闭的耐压容器中, 在特定的温度下(通常高于室温)晶化一定的时间. 额外添加物通常包括如下物种的一种或几种: 碱金属阳离子、碱土金属阳离子、季铵碱阳离

引用格式: 全晓强, 闫文付. 微孔晶体的晶化. 科学通报, 2015, 60: 2872-2889

Tong X Q, Yan W F. Crystallization of microporous crystals (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2872-2889, doi: 10.1360/N972015-00492

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00492>

子、有机胺、氟化物等。一般将氟化物称为矿化剂，其他添加物为模板剂或结构导向剂。在密闭及溶剂自生压力条件下(室温常压及在离子液体中的合成除外)，原料之间开始发生化学反应，在结构导向剂或矿化剂的作用下，逐渐从分立的状态演变成相互连接的长程有序状态，整个过程被称为晶化。在室温常压以及离子液体中的合成中，除了没有溶剂在高于室温条件下产生的自生压力外，晶化过程同在密闭条件下的晶化过程类似，也是一个从分立的原料到长程有序的演变过程。因此，晶化过程是一个随时间演化的过程，如果单就骨架原子而言，又是一个从无序到有序的过程。

研究微孔晶体的晶化，就是研究这些处于相互分立的骨架原子是如何演变成长程有序结构，弄清楚整个晶化过程以及在晶化过程中发生的反应、生成的物种，以及这些物种是如何在结构导向剂以及溶剂的帮助下生长成长程有序结构的，即晶化机理。然而，由于微孔晶体的合成体系非常复杂，生成的物种种类非常多，现有表征手段的物理分辨率和时间分辨率(灵敏度)还达不到如此复杂体系的研究要求，因此关于微孔晶体的晶化机理还没有广为接受的结论。本文将从宏观和微观方面分别介绍微孔晶体晶化研究，在宏观方面将介绍微孔晶体的成核与晶体生长，微观方面将介绍晶化机理的主要观点、结构导向效应、研究微孔晶体晶化的主要技术手段以及最新的研究进展等。

1 微孔晶体晶化中的成核与晶体生长

早在发现微孔晶体之前，人们就已经开始对致密晶体(离子型或分子型非微孔晶体)的晶化行为进行了研究，并将热力学与动力学基本理论应用到晶体形成过程中，发展了一套成核和晶体生长理论，认为晶体的形成过程可分为成核阶段和晶体生长阶段。

1.1 经典成核理论

成核阶段会生成被称作“核(nucleus)”的实体，形成“核”的过程被称为“成核(nucleation)”，在晶体生长阶段，“核”将通过从周围环境中汲取养分而逐渐长大成宏观可见的晶体。经典成核理论将成核分为初级成核和次级成核，次级成核由晶体诱导，初级成核又分为均相成核与非均相成核，均相成核为自发产生，而非均相成核由外来粒子诱导产生，最早的成核研

究主要集中在均相成核。19世纪末，Gibbs^[3~5]最早提出了经典成核理论的热力学基础；后来，Volmer^[6]及Becker和Döring^[7]又进行了扩展，提出了均相成核过程中计算溶质的小固体粒子(假定为球形)和溶液中溶质之间的总过剩自由能(overall excess free energy)的公式，当溶质的小固体粒子半径达到某一数值时，总体过剩自由能会达到极大值。该粒子溶解或变大均会有效降低总过剩自由能，可以自发进行。因此，他们将此时的小固体粒子尺寸称为临界尺寸，具有临界尺寸的实体被称为“核”。经典成核理论认为，临界尺寸是“核”能稳定存在的最小尺寸，尺寸小于临界尺寸的粒子将会溶解以降低自由能，尺寸大于临界尺寸的粒子将会继续生长以降低自由能。但到目前为止，晶核的精确结构及大小尚不清楚，晶核的生成机理也不清楚。虽然利用一些基本假设，人们可以从理论上推导出临界晶核的尺寸，但至今未见有具体临界核尺寸的报道，也没有人宣称在晶化过程中分离出了“核”。尽管经过了长时间的研究，人们甚至仍然不清楚一个稳定的晶核是如何从均相溶液中生成的^[8]。因此，经典成核理论基本还是一个未经实验验证的理论。

1.2 微孔晶体晶化过程中的成核

微孔晶体的晶化过程比致密晶体复杂得多，除了无机成分间的成键相互作用外，还涉及无机物种和结构导向剂之间的非键相互作用。但在研究其晶化过程时，人们仍然借鉴了经典的成核和晶体生长理论，将晶化过程划分为成核与晶体生长阶段，认为在微孔晶体形成过程中会发生“成核”与“核生长”2个过程，后者也称为晶体生长过程。晶体生长阶段不改变晶体的长程有序结构，因此所生成的“核”的结构就决定了最终宏观晶体的长程有序结构。最初提出的经典晶体成核与晶体生长理论是为了描述结构简单的致密晶体的晶化行为，但对于结构非常复杂且受多种因素影响的微孔晶体而言，该理论的应用需要经历许多复杂的调整，比如微孔晶体中的“交互生长(intergrowth)”问题。本文接下来将介绍在该概念指导下开展的微孔晶体晶化过程的研究工作。

几十年来，人们一直在研究微孔晶体的成核过程。首先要清楚“核”的定义。在微孔晶体材料界，人们往往将微孔晶体的晶胞视为“核”。比如，1981年，吉林大学的徐如人和张建民^[9]在用电子衍射法研究

液相中Na-X型沸石晶核形成过程时,曾提出Na-X型沸石的晶胞是其“核”的概念. 1998年, Pope^[10]以A型和X型沸石为例, 提出可将LTA结构和FAU结构的最小完整单元(the smallest complete unit), 即晶胞, 视为A型和X型沸石的“核”.

除上述“核”的定义外, 还有其他“核”的定义. 比如, 有人提出微孔晶体的“核”可以是晶体骨架的某些初级结构单元, 比如四元环、六元环或最基本的笼型结构等. 还有人将“核”定义为晶化条件下, 可稳定存在的具有临界尺寸且包含晶体骨架结构的微粒.

讨论了“核”的定义后, 另一个重要的问题就是“核”的形成, 即成核. 这是至今尚未完全解决的一个重要科学问题, 主要原因是原位及非原位检测方法的物理分辨率和灵敏度还不够高, 不能使人们更好地认识整个晶化过程中的有关化学个体的化学行为与反应. 在微孔晶体的早期研究中, 存在着2种明显的成核机制: (1) 液相机理成核机制; (2) 固相机理成核机制.

(i) 液相机理中的成核. 20世纪60年代中期, Kerr^[11]和Ciric^[12]研究了A型沸石的晶化过程, 提出了液相晶化机理, 认为沸石晶体是从凝胶液相中成核并生长的. 晶化条件下, 凝胶逐步溶解到液相中, 溶解的硅酸根离子和铝酸根离子又进一步发生聚合反应, 完成成核与晶体生长, 生成宏观的晶体; 随后, Zhdanov^[13]进一步阐述了液相机理, 并以实验证明, 提出了如图1所示的基本过程.

液相晶化机理认为, 将原料混合后, 首先会形成结构上无序的固态硅铝酸盐凝胶, 其中可能会含有某些构成微孔晶体的简单初级结构单元, 比如四元环、六元环等. 固态凝胶和液相之间逐渐建立了溶解平衡, 硅酸根离子的溶度积依赖于凝胶的结构和温度, 温度升高后, 会在凝胶和液相之间建立新的溶解平衡. 液相中多聚硅酸根、铝酸根以及硅铝酸根离子的浓度增加导致了晶核的形成以及晶体生长. 成核及晶体生长消耗了液相中的离子态物种, 导致凝胶继续溶解. 由于微孔晶体的溶解度小于无定形凝胶

图1 液相晶化机理示意图^[13]

Figure 1 Illustration of solution-mediated transport mechanism^[13]

的溶解度, 因此最终导致凝胶完全溶解, 生成微孔晶体. 1977年, Angell和Flank^[14]详细研究了A型沸石的晶化机理, 也认为其生成过程属于液相晶化机理. 20世纪80年代, 徐如人和刘新生^[15]通过设计同晶取代实验也验证了液相晶化机理. 他们选择 $7\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:15\text{SiO}_2:360\text{H}_2\text{O}$ 和 $7\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:15\text{SiO}_2:360\text{H}_2\text{O}$ 2个合成体系(一定温度下, 均可晶化出纯相L沸石)进行研究. 两个体系同时晶化13 h后(此时所分离固相为X射线无定形物质), 分别将固液分离并交换后继续晶化, 随着晶化的进行, 液相中Ga的浓度与Al的浓度明显降低, 该实验结果支持了液相晶化机理.

一般而言, 对于微孔晶体来说, 以原子沉积的方式完成成核与生长过程不太可能, 液相中会存在相当数量的次级结构单元或寡聚物种, 这些次级结构单元在液相中会聚合形成热力学稳定的晶核, 因此, 次级结构单元或寡聚物种的有序聚合是成核与晶体生长的关键. Brunner^[16]提出了液相晶化机理在分子层次上的示意图(图2). 当硅源、铝源等原料混合均匀后, 强碱加速了凝胶的溶解, 溶解下来的硅铝酸根发生聚合, 生成次级结构单元或寡聚体, 这些结构单元互相排斥, 且围绕结构导向剂有序排列, 进一步聚合形成有序的“核”, 并完成“核”的长大过程. 20世纪80年代初, Koizumi研究组^[17]、庞文琴等人^[18,19]和Kasahara等人^[20]的研究结果也有力地支持了液相晶化机理. 随着表征技术的进步, 人们开始运用多种原位(*in situ*)表征技术来研究均匀清液中微孔晶体的晶化机理. 比如, Houssin等人^[21]用小角X射线散射技术研究了四丙基氢氧化铵清液合成体系的晶化过程, 发现清液中可能存在着大小在 $4\text{ nm}\times 2\text{ nm}\times 1.3\text{ nm}$ 和 $8\text{ nm}\times 8\text{ nm}\times 1.3\text{ nm}$ 之间(与具体合成条件有关)的片状物, 研究者认为这些片状物来自液相. 之后, Tsapatsis

图2 液相晶化机理示意图^[16]. (a) 次级结构单元单元的形成; (b) 次级结构单元相互排斥有序化; (c) 成核

Figure 2 Schematic drawing of the first stages of growth of nuclei^[16]. (a) An early stage of the reaction mixture or gel; (b) mutual repulsion among the secondary building units causes an order; (c) a framework is built

研究组^[22]、Smaih研究组^[23]、Broni等人^[24]、Grizzetti等人^[25]和肖丰收研究组^[26]的研究工作也支持了液相晶化机理.

(ii) 固相机理中的成核. 固相晶化机理也称为固相转变机理, 简称固相机理. 液相机理和固相机理的主要分歧在于液相组分是否参与了微孔晶体的成核与晶体生长. 这两种观点互相对立, 且有各自的实验依据. Kerr^[11]发表其液相晶化机理的2年后, 2位沸石分子筛合成先驱Breck和Flanigen^[27,28]首次提出了沸石分子筛的固相晶化机理. 实验结果发现, 沸石晶化过程总是伴随着无定形硅铝凝胶的形成与转化, 且凝胶的组成往往和最终沸石产物的组成相似. 因此, 他们推断晶化过程中既没有凝胶固相的溶解, 也没有液相直接参与沸石的成核与晶体生长, 沸石的生成与晶化只是凝胶固相本身在晶化条件下, 发生了硅铝酸盐骨架的结构重排, 导致了沸石的成核与生长(图3).

McNicol等人^[29]用分子光谱技术研究了A型沸石

图3 固相晶化示意图^[28]

Figure 3 Illustration of solid-phase mechanism^[28]

的晶化过程,液相中不存在次级结构单元,组成也不发生变化,而固态凝胶却逐步转变为具有笼状结构的沸石骨架,因此认为A沸石的晶化属于固相转变.此后,涌现出更多的实验结果来支持固相晶化机理,比如,1989年,太原理工大学徐文暘研究组^[30]进行的实验中,首先将硅铝酸盐凝胶在干燥后于550℃下灼烧,灼烧后的产物在N₂气氛下置于含有不同比例的三乙胺-乙二醇混合液中(有机胺中的水分由5A沸石处理去除),并于160℃晶化,可分别得到ZSM-35和ZSM-5,而在晶化后的液相中检测不到硅铝酸盐,因此认为该晶化过程遵循固相晶化机理.1992年,徐如人研究组^[31]将一定比例混合的异丙醇铝、磷酸、三乙胺、三缩四乙二醇混合物在600℃空气气氛下加热2~10 min,即可得到结晶度较高的AlPO₄-5.其他研究还包括肖丰收研究组^[32,33]提出的无溶剂合成沸石分子筛、Serrano等人^[34,35]报道的TS-1, BEA沸石晶化研究、Uguina等人^[36]报道的TS-2晶化研究.

研究者根据晶化过程中的某些表面现象,比如液相浓度不发生变化、凝胶固相硅铝比与产物硅铝比一致等,推测出微孔晶体成核发生在固相中,但是直到1980年,研究者才利用电子衍射技术为固相成核找到了直接的实验证据. Thomas和Bursill^[37]对A沸石晶化过程中的无定形凝胶进行高分辨电子衍射分析,在X射线无定形的凝胶中发现了5~10 nm的沸石A准晶(图4),从而认为A型沸石的成核起始于固相.

(iii) 双相机理中的成核. 除液相机理和固相机理外,20世纪80年代初, Gabelica研究组^[38]在研究ZSM-5的晶化时提出了双相转化机理的观点. 他们

图4 沸石A无定形准晶^[37]

Figure 4 High resolution electron micrograph of quasi-crystalline zeolite A^[37]

研究了晶化出ZSM-5沸石的2个合成体系,认为其中一个合成体系的晶化遵循固相机理,另一个合成体系的晶化遵循液相机理. 因此他们提出在沸石的晶化过程中,既发生了固相转变,也发生了液相转变,这些转变可以分别发生在2种合成体系中,也可以同时发生在同一个合成体系中. 随后, Iton等人^[39]和van Grieken等人^[40]的研究结果也支持了该观点.

(iv) “通用”成核机制. 2005年, Cundy和Cox^[41]对沸石的晶化机理研究进行了全面评述,之前关于晶化机理的争论主要集中在晶化过程中,关键事件(如成核和晶体生长)发生的位置,固相还是液相. 通过对之前研究的分析,他们认为这种争论不会有最终结果. 对于一些明显缺乏液相的合成方法和路线而言,并不意味着合成体系中没有水或其他极性溶剂的存在,即使是需要用加热去除凝胶中水分的“干凝胶转化法”,其干凝胶中也会含有约15%~45%的水分^[42]. 这些少量的水可以表现为“类溶液”相,一些在溶液相发生的化学反应也能在“类溶液”相发生;因此,没有理由认为“类溶液”相发生的反应会不同于溶液相中的反应. 不过,“类溶液”相中发生的反应也许有质量传输方面的限制. 所谓的“干”合成(dry synthesis),并没有明显的或可分离的液相;但是,如果用一定的方法将所有的痕量水和吸附的极性溶剂彻底从凝胶中移除,则不再会形成沸石相. 因此对于发生在这种条件下的反应,就没有必要将其归类为“液相机理”或“固相机理”,并且这种归类通常暗示了不同的机理,很容易引起误导. 鉴于此, Cundy和Cox^[41]在平衡机理(equilibration mechanism)基础上提出了一个新的晶化过程来取代“液相机理”及“固相机理”: 无定形材料的碎片或畴首先与溶液中的物种(阴离子和阳离子)建立平衡,生成局部有序单元;适当的时候,在平衡过程的推动下出现一片有序度很好且能够开始确立周期性结构的区域,即发生了成核;相同的平衡反应(T-O-T键生成和断裂)接着促进了初生晶体的长大及无定形的溶解;溶解化的阳离子促进了自组装过程,在自组装过程中,溶解化的阳离子充当了配位中心(模板)(图S1). 虽然该转化机制在液相为主体的合成体系中最可能发生,但在“干”固体表面溶剂化层中也可能发生(即明显的固相转化过程). 作者认为提出的新晶化过程稍加修改就可以用来解释所有沸石的合成(比如当起始原料本身就呈晶态,或出现沸石到沸石的转换情况).

(v) 后成核时代. 从20世纪90年代中期开始, 研究者开始不过分强调所研究的合成体系到底是遵循哪种晶化过程, 而是专注于研究在晶化最初期, 即成核前期, 形成的物种种类和结构信息. Burkett和Davis^[43]提出在纯硅沸石 Silicalite-1 的晶化过程中, 结构导向剂四丙基氢氧化铵首先同无机物种Si形成一种有机-无机复合结构. 对于同一个合成体系, 比利时Leuven大学Kirschhock研究组^[44~48]认为在纯硅 Silicalite-1 晶化的早期阶段, 稳定存在一种具有平板形状的纳米粒子并将其命名为“纳米平板”(nanoslab), 整数个“纳米平板”粒子聚集到一起就形成了纯硅 Silicalite-1 的晶体结构. 该观点受到了广泛且强烈的质疑^[49~51], 但是他们仍然坚持这种观点^[52,53]. Tsapatsis研究组^[54~56]在对室温下纯硅ZSM-5清液合成体系长达1年的跟踪后, 提出了沸石晶体是由纳米粒子聚集而成的形成机制. 然而, 该机制并没有在分子层次上给出沸石晶化的详细过程.

1.3 微孔晶体晶化过程中的晶体生长

(i) 经典晶体生长理论. 经典晶体生长理论主要研究常见致密晶体的生长. 在过饱和或超冷体系中, 一旦粒子的大小超过临界尺寸, 晶体生长就会立即开始, 长成大小不一的晶体. 在晶体生长研究的过程中, 先后出现了几种理论, 包括表面能理论(surface energy theories)、吸附层理论(adsorption layer theories)、运动学理论(kinematic theories)、扩散-反应理论(diffusion-reaction theories)以及成核和侧向扩展模型(birth and spread models)等^[8].

(ii) 微孔晶体生长. 与致密晶体的生长相比, 微孔晶体的生长过程更为复杂, 这类晶体不但在分子层次上具有孔道和笼结构, 在孔道或笼中还存在着种类和数目迥异的客体物种, 并且结构单元的种类还特别丰富, 这都增加了研究其晶化过程的难度. 得益于原子力显微镜(AFM)、高分辨扫描电子显微技术(HRSEM)以及高分辨透射电子显微技术(HRTEM)的发展, 人们对无机微孔晶体的生长过程有了比较深入的认识.

研究者最早用AFM观察天然沸石的表面, 希望能观察到终止于表面的孔道结构^[57~59]. 1998年, Yamamoto等人^[60]发现天然片沸石(heulandite)的晶体表面存在着台阶, 表明片沸石的晶体生长可能遵循“成核”-“侧向扩展”的晶化过程(birth and spread). 英

国的Anderson等人^[61]在人工合成的Y型沸石晶体表面也发现了台阶和梯田状结构. 后来, 人们用AFM研究了A型、X/Y型、Silicalite-1(纯氧化硅形式的MFI结构)以及其他组成的微孔晶体表面, 均发现了台阶和梯田结构, 因而推测“成核”-“侧向扩展”可能是微孔晶体的主要生长方法^[41]. 此外, 在研究辉沸石(stiblite)^[62]另外条件下生成的A型沸石的表面时^[63], 发现了螺旋结构, 表明在微孔晶体生长过程中, 也可能采用螺旋生长模式.

经典模型认为氧化硅分子是基本的生长单元, 而非经典模型认为晶体的生长来源于介稳氧化硅纳米粒子的聚集. 尽管过去20年的研究结果暗示前驱体的沉积是晶体生长的主要方式, 但是没有直接的证据表明这一点. 2014年, Lupulescu和Rimer^[64]利用自己设计的装置, 用时间分辨的AFM原位观察了Silicalite-1的晶化过程中颗粒表面的演化情况. 在晶化过程中, 氧化硅前驱体附着在晶体表面后, 接着是结构调整及通过吸引氧化硅分子进行三维生长. 这项工作确认在Silicalite-1的生长过程中既发生了分子态氧化硅的沉积, 也发生了纳米粒子的沉积, 既遵循了经典模型, 也遵循了非经典模型(图S2).

2 微孔晶体晶化过程中的小结构单元

尽管在微孔晶化机理研究中存在着液相机理和固相机理之争, 但是不可否认的事实是绝大多数合成都有液相反应介质参与, 因此在液相介质的帮助下, 提供骨架元素的原料不可避免的要发生缩聚反应, 从分子态的原料生成一些尺寸更大的小结构单元, 可以预见这些小结构单元将会围绕结构导向剂等额外添加物进行组装, 生成特定结构的微孔晶体. 因此微孔晶体晶化过程的一项重要研究内容就是要确认在晶化初期生成的小结构单元的结构以及分布. 为此, 研究者进行了不懈努力, 尝试用色谱、核磁共振(NMR)、质谱、光谱以及实验-理论计算相结合等表征手段和新方法, 并结合基本的化学知识来认识这些小结构单元的结构与分布.

2.1 色谱

在沸石分子筛的早期合成中, 合成体系一般都呈碱性, 体系的酸碱度及SiO₂的浓度对溶液中硅酸根以及铝酸根离子的结构及存在状态有着重要影响. 自20世纪50年代开始, 以Dent Glasser等人^[65]为代表

的研究者开始用色谱技术研究液相中的小结构单元. 他们利用三甲基硅烷化反应(trimethylsilylation, TMS)处理硅酸钠溶液, 然后利用气相、液相色谱(gas liquid chromatography, GLC), 凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)分离与表征了液相中多硅酸根离子的存在状态与分布情况. 除了分子量较小的结构单元外, 在硅酸钠溶液中还存在着更复杂的部分高聚态硅酸根离子(一般用TMS-GPC方法分离), 相对分子量可达10000~50000, 受制于当时的色谱分离技术的限制, 很难确定这些高聚态硅酸根离子的存在情况.

之后, 结合核磁技术, Hoebbel等人^[66-69]用TMS-GC法研究了四甲基铵(TMA)-硅酸盐、四乙基铵(TEA)-硅酸盐以及四丁基铵(TBA)-硅酸盐合成体系存在于液相中的硅酸根离子的聚合状态, 发现在TMA-硅酸盐溶液中, 当体系的模数(TMA/SiO₂的比值)在0.6~20时, 溶液中含有大量的双四元环硅酸根离子, 特别是当模数在1~3时, 双四元环的含量高达60%~80%. 对于TEA-硅酸盐水溶液, 当模数在1~2.8时, 液相中主要存在的是双三元环硅酸根离子; 而当模数在0.6~0.8时, 液相中出现了双三元环、双四元环、双五元环以及双六元环硅酸根离子共存的情况. TBA-硅酸盐溶液中存在的多聚硅酸根离子的分布与TMA-硅酸盐溶液、TEA-硅酸盐溶液中的分布情况很相似.

2.2 NMR

NMR能提供物质的局部结构信息, 是对各种有机和无机物的组成、结构进行定性分析的最强有力的工具之一, 尤其是近些年出现了重大的技术进步, 包括交叉极化(cross polarization, CP)、魔角旋转(magic angle spinning, MAS)、偶极相移(dipolar diphasing)、旋转边带全抑制(total side-band suppression)、二维多量子魔角旋转(multiple-quantum magic-angle spinning, MQMAS)、固体NMR以及旋转回波双共振(rotational-echo double resonance, REDOR). 1981年, Harris等人^[70]用²⁹Si NMR研究了硅酸钾溶液中多硅酸根离子的存在状态与分布, 发现其与硅酸钠溶液中多硅酸根离子的存在状态与分布相似. 2007年, Kinrade研究组^[71]用新发展的²⁹Si-²⁹Si COSY NMR技术重新研究了硅酸钾溶液中多聚硅酸根离子的存在状态与分布, 共发现了48种低聚硅酸根物种(图5).

2.3 电喷雾离子化质谱

质谱是一种测量离子质荷比(质量/电荷比)的表征技术, 可用于分析同位素成分、有机物构造及元素成分等. 在众多表征技术中, 质谱学方法被认为是一种同时具备高特异性和高灵敏度且得到广泛应用的方法. 质谱技术最早被用于有机物质分析, 自从人们开发了化学电离源(chemical ionization, CI)后, 质谱就可以检测热不稳定的生物分子. 到了20世纪80年代, 又陆续出现了快原子轰击(fast atom bombardment, FAB)、电喷雾离子化(electrospray ionization, ESI)以及基质辅助激光解吸离子化(matrix-assisted laser desorption ionization, MALDI)等“软电离”技术, 使质谱技术可以用于分析高极性、难挥发以及热不稳定的样品, 比如在微孔晶体晶化过程中生成的小结构单元. 虽然质谱技术从理论上可以用于分析在微孔晶体晶化过程中生成的小结构单元, 但仍有一些技术性的难题需要解决, 比如无机物种可能会沉积到质谱的管路中, 对质谱设备造成永久性的伤害. 因此, 目前将质谱表征技术用于微孔晶体晶化过程研究的报道还很少. 直到2007年, Schüth研究组^[72,73]才将电喷雾离子化质谱(ESI-MS)用于合成沸石的极稀溶液中硅酸根物种的确认.

Schüth研究组^[72]用ESI-MS重新研究了TMA⁺-硅酸盐以及TEA⁺-硅酸盐溶液液相中的小结构单元. 他们用含天然丰度的硅源和²⁹Si富集的硅源分别配制了这2种硅酸盐溶液, 并用ESI-MS研究了液相的成分. 研究发现, 存在TMA⁺的2种硅酸盐溶液中, 55%(原子百分数)的Si原子都是以立方体的形式存在. 当2种溶液混合后, 混合物中很快就形成了组成为²⁸Si₄-²⁹Si₄的新立方体状八聚硅酸根. 据此, 他们提出了一个涉及4个Si原子的协同交换机理: 天然丰度Si组成的立方体与²⁹Si组成的立方体通过共面成键, 同时解离掉与该四边形平行的四元环, 形成1个新的立方体(图6).

2.4 紫外拉曼光谱

拉曼光谱(Raman spectra)是一种散射光谱, 可以用于研究晶格及分子的振动模式、旋转模式以及其他低频模式, 从而获得晶格中原子的振动信息或分子振动、转动信息. 传统拉曼光谱技术的激发光源通常位于可见光区, 因此荧光干扰是谱图采集过程中一个不可避免的问题. 微孔晶体合成体系往往要使用有机结构导向剂、产物微孔晶体中往往包含有机

图5 ^{29}Si - ^{29}Si COSY NMR 确认的硅酸钾溶液中存在的硅酸根离子^[71]

Figure 5 Aqueous silicate structures identified in concentrated alkaline solution by ^{29}Si - ^{29}Si COSY NMR spectroscopy^[71]

结构导向剂、痕量杂质以及缺陷等物种, 这些物种经过激光照射后会发出非常强的荧光, 会严重干扰拉曼光谱的采集和分析, 除了特殊的不含有机结构导向剂的合成体系, 一般很难将常规拉曼光谱分析用于微孔晶体的晶化过程研究. 紫外拉曼光谱是将激发光从可见区移到紫外区, 从而可以避免荧光的干扰. 2008年, Fan等人^[74]设计了可用于微孔晶体晶化过程研究的原位紫外拉曼样品池(图7), 并研究了X型沸石的晶化过程. 研究发现在X型沸石的晶化过程中, 最初的液相拉曼光谱包含了774和920 cm^{-1} 2个谱带, 可归属为液相中的单态硅物种. 随着晶化的进行, 出现了可归属为四元环结构单元的位于500 cm^{-1} 的尖锐谱峰, 并逐渐位移至514 cm^{-1} , 表明该四元环结构单元已经位于一种长程有序的环境. 随后, 谱图中出现了可归属于双六元环由呼吸振动而引起的特征峰(298和380 cm^{-1}). 因此, 紫外拉曼光谱可用于确认在微孔晶体晶化过程中形成的小结构单元.

2.5 实验-理论计算

用实验方法研究微孔晶体在晶化过程中生成的小结构单元, 总是存在着将表征结果同小结构单元

图6 (网络版彩色)天然丰度 Si 立方体和 ^{29}Si 立方体可能的协同交换机理^[73]

Figure 6 (Color online) Proposed exchange mechanism of Si and ^{29}Si species^[73]

图7 研究微孔晶体晶化过程的原位紫外拉曼样品池. 研究液相组分(a)和固相组分(b)变化的原位池内衬^[74]

Figure 7 Schematic diagram of the *in situ* Raman cell for hydrothermal synthesis of zeolites. The sample holder inserted into the *in situ* Raman cell for the liquid-phase study (a) and solid-phase study (b)^[74]

进行首次关联的问题. 由于缺乏直接的实验观察, 这种关联总是以间接的方式进行. 本研究组^[75]开发了一种实验结合理论计算的方法来研究在开放骨架磷酸铝晶化过程中生成的小结构单元的方法. 以“反向进化(演化)”方法为基础^[76], 从磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的骨架中提取了34种可能的小结构单元, 然后从理论上计算了这34种小结构单元的屏蔽张量, 在选取合适的标准参照物后, 计算了他们的NMR化学位移. 在实验上, 以X射线衍射(XRD)和NMR等表征技术追踪了 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的晶化过程, 并将理论计算的小结构单元的NMR化学位移同实验观测结果进行比较, 共得到了18种在 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 晶化过程中最为可能生成的小结构单元的结构, 并在此基础上提出了 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 最为可能的晶化过程.

3 微孔晶体晶化研究中的其他表征技术

研究微孔晶体的晶化过程, 一个很重要的内容就是要认识晶化过程, 因而需要能够提供有用信息的表征技术来跟踪该晶化过程. 除了前面提到的色谱、NMR、质谱、紫外拉曼等表征技术外, HRTEM、原位NMR、原位散射, 紫外-可见(UV-Vis)及X射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)等也被用于微孔晶体的晶化过程研究.

3.1 HRTEM

HRTEM可以用于探究物种的局部结构信息, 其工作原理同普通光学显微镜非常相似, 只不过是透过材料内部的原子对电子的散射和干涉作用成像, 从而可以给出薄片样品在所有深度的同步聚焦投影像. HRTEM的分辨率通常可达 $1.0 \text{ \AA}$ 以下, 可以在原

子尺度直接观察材料的结构和缺陷及其他局部结构信息, 但是其缺点是样品的制备比较困难(样品厚度要小于 50 nm), 且电子束会对样品造成瞬间的破坏.

Bein研究组^[77]利用降低了电子束剂量的场发射模式的HRTEM, 并结合动态光散射(dynamic light scattering)、X射线粉末衍射(X-ray powder diffraction)以及振动光谱(vibrational spectroscopy)等表征手段, 研究了在室温从清液中晶化出A型沸石的过程. 研究发现不加有机结构导向剂四甲基氢氧化铵(TMAOH)时, 会在清液中首先形成尺寸在 $5\sim 10 \text{ nm}$ 的球形物. TMAOH加入合成体系 5 min 后, 清液中形成了尺寸在 $40\sim 80 \text{ nm}$ 的无定形固态聚集体. 反应混合物在室温放置 3 d 后, 这些无定形的聚集体中出现了 $10\sim 30 \text{ nm}$ 的极小微晶(图8), 对应着 $5\sim 30$ 个晶胞的长度. 此外, 他们还从这些微晶的HRTEM图像中观察到了属于A型沸石的(200)或(220)晶面. 根据Scherrer方程, 从XRD数据计算出这些微晶的平均尺寸为 57 nm , 说明还有一些更大的微晶没有被HRTEM观察到. 室温下晶化 2 d 的固体产物中并没有观察到任何A型沸石的长程有序结构. 随着晶化时间的延长, 微晶开始逐渐长大, 包裹在其周围的无定形凝胶逐渐被消耗, 直到被消耗殆尽(第7天), 生成A型沸石纳米晶体. HRTEM照片显示, 这些晶体均是A型沸石的单晶, 说明晶化过程没有出现不同取向晶格的交互生长, 也说明每个无定形凝胶中只形成了1个晶核. 接着, 他们将晶化 10 d 的悬浊液(此时产物已经是完全晶化的A型沸石纳米晶体)在 80°C 加热 $1\sim 2 \text{ d}$, 得到了大尺寸($200\sim 400 \text{ nm}$)且晶化很完美的A型沸石晶体. 尽管在此悬浊液中已经无定形相, 但在 80°C 仍然发生了非常有效的晶体生长. 这些长大了的单晶的总质量同在室温下晶化 7 d 形成的纳米晶的总质量非常相近(相差 $1.6\%\pm 0.1\%$), 说明在 80°C 发生的晶体生长所需的养料一定来自于A型沸石的纳米晶体, 经Ostwald熟化过程完成晶体生长. 因此, 他们认为A型沸石在室温从清液中晶化遵循了液相机理.

3.2 原位NMR

同普通的NMR相比, 原位NMR的进步之处在于设计出了能够安装在核磁共振仪上且能够承受水热条件下的温度和压力的反应器. 1996年, Shi等人^[78]报道了首个能够承受水热条件的核磁探头, 在魔角旋转条件下原位研究了 $\text{Si:Al}=1:1$ 的A型沸石的晶化过

图8 室温下晶化3 d后, 4个不同的凝胶颗粒中产生的A型沸石纳米微晶^[77]

Figure 8 The “birth” of nanoscale crystallites of zeolite A in four different gel particles, obtained after 3 d of crystallization at room temperature^[77]

程. 后来, Taulelle等人^[79]又改进了该探头的设计, 提出了新的设计方案. 该装置可耐压到200 bar(1 bar=10⁵ Pa), 且耐高温到250℃, 能耐较强的酸碱. 利用此装置, 通过原位测量液相中的¹⁹F, ²⁷Al, ³¹P等元素的化学位移, 研究了一系列含氟微孔晶体的晶化过程, 提出了可能的晶化机理. 由于该装置不能进行魔角旋转, 反应过程中生成的固体不溶物种在液体NMR谱图中的信号为无法分辨的宽峰, 很难获取有价值的结构信息. 因此必须结合非原位固体NMR技术才能获得更全面的物种结构信息.

3.3 原位散射、UV-Vis及XAS

2005年, Weckhuysen研究组^[80,81]利用自己设计的装置, 用原位小角X射线散射(small angle X-ray scattering, SAXS)、UV-Vis、广角X射线散射(wide-angle X-ray scattering, WAXS)、Raman以及XAS研究了Co²⁺掺杂的磷酸铝分子筛AlPO₄-5(AFI结构类型)从加热初始凝胶到晶化完成的整个过程, 提出了如图9所示的一维晶化机理模型.

4 微孔晶体晶化过程中的结构导向剂及结构导向效应

在微孔晶体的合成中, 除了含有骨架元素的原料和溶剂外, 往往还要额外添加一些无机或有机试剂, 这些额外添加的无机或有机试剂液被称为结构导向剂, 即导向特定微孔晶体结构生成的试剂, 其所起到的作用也被称为结构导向效应. 目前为止, 已经

用于微孔晶体合成的结构导向剂包括金属阳离子、季铵阳离子、有机胺、氟离子、金属有机配合物、水、冠醚、季磷阳离子等.

图9 (网络版彩色)Co²⁺掺杂的AlPO₄-5的一维晶化机理模型示意图^[80]

Figure 9 (Color online) Schematic of Co-doped AlPO₄-5 crystallization model^[80]

4.1 金属阳离子

沸石分子筛一般是在碱性体系合成的,向合成体系引入 OH^- 时不可避免地要引入平衡阳离子,通常是碱金属或碱土金属阳离子.在硅铝酸盐合成体系中,不同的阳离子会导致不同结构的微孔晶体的生成.比如,含 Na^+ 的合成体系易晶化出A型沸石(LTA)、钙霞石(CAN)、方沸石(ANA)、钠菱沸石(GME)、八面沸石(FAU)以及P型沸石(GIS)等,而含 Li^+ 的合成体系易晶化出ABW型沸石,含 K^+ 的合成体系易晶化出ANA, EDI, CHA, LTL和BPH型沸石,但不能晶化出FAU和LTA型沸石.

最初,人们认为导致这种现象的原因可能是特定的阳离子会导致特定的结构单元的生成,比如 Na^+ 会导致双四元环(D4R)、双六元环(D6R)、GME笼以及方钠石笼,而 K^+ , Ba^{2+} , Rb^+ 会导致CAN笼等^[82-84].但是后来发现一些骨架中只含有S4R、S5R、六元环(S6R)以及八元环(S8R)的沸石分子筛,包括ANA、斜发沸石、钙十字沸石、方钠石等,也可在这些阳离子的存在下生成.因此,总体而言,碱金属和碱土金属阳离子对沸石分子筛的某些结构单元并没有特定的结构导向关系^[84],但起到了结构导向、平衡骨架负电荷的作用,作为碱源也有调节合成体系pH的作用.

4.2 季铵阳离子

最早,通过模拟地质水热条件来人工合成沸石分子筛,为了调节pH(引入有矿化作用的 OH^-)而不得不引入碱金属或碱土金属阳离子.后来, Barrer^[83]创造性地将四甲基阳离子引入沸石合成体系,部分或全部取代碱金属或碱土金属阳离子,合成了新型沸石分子筛;与已合成的沸石分子筛相比,大幅度提高了骨架中的硅铝比,提高了骨架的稳定性.随后,大量结构各异的季铵阳离子,比如笼型季铵阳离子以及线型二季铵阳离子,被引入沸石合成体系,合成了更多新型的沸石分子筛.比如, Nakagawa等人^[85]通过烷基化在线型季铵分子中引入了哌啶或金刚烷,合成出了包括SSZ-23, SSZ-35, SSZ-44在内的大量新型沸石分子筛.为了开发新的沸石结构类型,研究者设计了越来越复杂的季铵分子,合成这些季铵分子往往要涉及多步有机合成反应.比如, Zones等人^[86]用Diels-Alder反应合成了一系列三环癸烷衍生物,以它们作为结构导向剂,合成出了MOR, MTW, CON, SSZ-31, SSZ-37等沸石. Calabro等人^[87]用Diels-Alder

反应合成了N,N,N',N'-四烷基-*exo,exo*-双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-双吡咯烷阳离子,以该阳离子为结构导向剂,合成了首例具有交叉 $12\times 10\times 10$ 元环孔道的沸石MCM-68(MSE)^[88]. Lee和Zones^[89]用Beckmann重排反应,合成了一系列多环季铵阳离子,以其作为结构导向剂,合成了多个新型沸石结构类型,包括具有RTH骨架类型的SSZ-50.尽管以这些结构复杂的季铵阳离子为结构导向剂可以合成出许多新型的沸石分子筛,但是成本太高,并不具备实际的工业应用前景.

4.3 有机胺

沸石分子筛的骨架带负电荷,碱金属、碱土金属及季铵阳离子进入孔道或笼中可以平衡骨架的负电荷.1982年,美国联合碳化物公司Wilson等人^[90,91]以拟薄水铝石和磷酸为原料、水为溶剂、在有机胺的存在下,合成了一批具有中性骨架的磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-}n$ (n 代表结构类型).磷酸铝的骨架由 AlO_4 和 PO_4 四面体严格交替连接而成,因此整个骨架呈电中性,位于孔道或笼中的有机胺也没有质子化.虽然不添加这些有机胺就不能得到相应的分子筛结构,但是有机胺的结构与其导向的磷酸铝分子筛之间并不存在严格的对应关系.一种有机胺可以作为多种磷酸铝分子筛的结构导向剂,这就是微孔晶体合成中独特的模板剂/多种结构现象;而一种磷酸铝分子筛也往往可以在多种有机胺单独作用时生成,这就是微孔晶体合成中独特的结构/多种模板剂现象. Lok等人^[92]对磷酸铝分子筛和有机胺的关系进行了系统总结.模板剂的结构导向效应是条件依赖的,有机胺只有在合适的条件下才能起到结构导向作用.研究结构导向效应的条件依赖性,可以有助于人们理解结构导向效应的本质和来源.为此,本研究组^[93-98]对这一现象开展了系统深入的研究,筛选了一批通过只改变一种合成变量而导致晶化产物发生变化的“成对”合成体系,研究其晶化过程,以期对结构导向效应的本质和来源有深入的了解,已取得了系列研究成果.

4.4 氟离子

碱性条件下合成沸石分子筛时, OH^- 主要作为矿化剂,即促进 Si-O-Al 键的形成, F^- 也有类似的作用.1978年, Flanigen和Patton^[99]首次使用 F^- 替代 OH^- 作为矿化剂,在中性或酸性条件下合成了硅铝沸石分子筛.后来, Guth等人^[100]将 F^- 广泛用于沸石分子筛的

合成,并将其命名为氟离子路线.到目前为止,利用氟离子路线已合成了许多高硅或全硅沸石分子筛,包括ZSM-5, ZSM-23, 镁碱沸石, β , MTN, AST, UTD-1, ITQ-3, ITQ-4等,以及一些杂原子(B, Al, Fe, Ga, Ti)取代的高硅沸石.除此之外,绝大多数开放骨架磷酸镓都必须用氟离子路线合成.

一般认为氟离子在微孔晶体的生成过程中主要有以下几种作用: (1) 降低合成体系的pH. 通常氟离子合成体系的pH为3~10, 而 OH^- 为矿化剂时, 合成体系的pH通常都在13以上; (2) 将过渡金属引入微孔晶体骨架中, 生成杂原子含量较高的掺杂分子筛; (3) 平衡结构导向剂的正电荷, 减少骨架缺陷; (4) 改变合成体系的凝胶化学性质, 同非氟离子路线相比, 改变晶化产物. 从这个角度来说, 氟离子也起到了结构导向作用, 比如, 在磷酸铝合成体系中, 以TMAOH为结构导向剂时, 产物为 $\text{AlPO}_4\cdot 20(\text{SOD})$, 如果在合成体系中加入HF, 则晶化产物为 $\text{UiO}-7^{[101]}$; (5) 特定小结构单元的导向作用. 氟离子可以稳定一些小笼型结构单元, 比如氟离子存在下合成的AST^[102], NON^[103], ITQ-4(IFR)^[104], SSZ-23(STT)^[105], MFI^[106]结构中, 氟离子就分别位于 $[4^6]$, $[4^15^46^2]$, $[4^35^26^1]$, $[4^35^4]$, $[4^15^26^2]$ 笼中, 并且位于靠近四元环的位置, 表明氟离子倾向于导致这些小结构单元的生成.

4.5 金属有机配合物

1992年, Balkus等人^[107]用大环配体酞氰染料的金属有机配合物为结构导向剂合成了具有八面沸石结构的沸石分子筛. 随后, 他们又用茂合金属离子及其衍生物合成出了多种分子筛结构^[108,109], 包括AFI和AST型沸石结构、Cloverite和UTD-10微孔晶体. 以二茂钴为结构导向剂, 合成了具有14元环的大孔UTD-1沸石分子筛结构^[110]. 受此启发, 研究者也将稳定的钴胺配合物作为结构导向剂, 合成了一系列开放骨架层状磷酸盐^[111~114], 特别是具有手性结构单元的微孔磷酸盐^[113,114]. 由于多数金属有机配合物的稳定性都不太好, 目前只有少数几种金属有机配合物被用作合成微孔晶体的结构导向剂.

4.6 水、冠醚、季磷阳离子

绝大多数微孔晶体都是在水热条件下得到的, 因此通常情况下合成体系中的水含量都不会对产物的结构产生影响. 但当合成方法扩展到溶剂热合

成、离子热合成及含水量极少的干凝胶合成时, 体系中的水含量有时就会对产物的结构类型产生影响, 表现出一定的结构导向效应. 此外, 某些微孔晶体的合成中使用了某种结构导向剂, 但是最终结构中并没有多少该结构导向剂, 反而包裹了大量的水分子, 这种情况下也可能是水分子起到了结构导向作用. 比如, 合成具有18元环一维直孔道的磷酸铝分子筛VPI-5(VFI)的结构导向剂为二丙胺, 但在高度结晶的VPI-5孔道中只有极少量的二丙胺, 其余的为水分子^[115,116], 因此有人提出水分子在VPI-5的生成中起到了结构导向作用. 在开放骨架磷酸铝的溶剂热合成中, 水量的多少有时也会影响产物的结构, 比如当主要溶剂为三缩四乙二醇, 结构导向剂为三乙胺时, 随着合成体系中水量的增加, 最终产物依次是链状磷酸铝 $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$, JDF-20, 层状磷酸铝和磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\cdot 5$.

作为微孔晶体合成的结构导向剂的有机物绝大多数为含氮的化合物, 也有少数非含氮的化合物, 比如冠醚、季磷阳离子等. De Witte等人^[117]和Keijsper和Mackay^[118]分别以二氧杂环己烷(dioxane)和三氧杂环己烷(trioxane)为结构导向剂合成了新型沸石MAZ和EON(ECR-1), 用尺寸更大且能同碱金属有效配位的15-冠醚-5和18-冠醚-6可以合成出高硅的FAU和EMT(EMC-2)^[119]. 以季磷阳离子为结构导向剂, 合成了新型多维大孔沸石ITQ-26(IWS)^[120]和ITQ-27(IWV)^[121], 但未见其他报道.

5 微孔晶体晶化研究新思路与新认识

以往研究微孔晶体晶化时, 基本策略是应用原位或非原位的表征技术跟踪整个晶化过程, 根据表征数据推测晶化过程中生成的物种以及物种的演变. 由于现有表征技术的物理分辨率和时间灵敏度有限, 获取的信息往往非常有限, 因而拼凑出来的晶化过程往往与实际晶化过程相差很远.

为了更有效地研究微孔晶体的晶化过程, 本研究组^[76,122]在大量合成和文献总结的基础上, 提出了研究微孔晶体材料晶化机理的新思路. 研究发现微孔晶体的晶化过程实质上是一个“随时间演化的过程”, 是从分立原料到晶体生成的“由无序到有序的过程”. 如果将晶化过程反演, 则可以追溯晶化过程中发生的诸多事件, 直到晶化的起点(图10). 基于此, 我们提出: (1) 在微孔晶体晶化过程中, 一定存在一

图 10 (网络版彩色)微孔晶体的“进化”及“反向进化”晶化示意图^[76]

Figure 10 (Color online) Normal and reverse temporal evolution crystallization process of microporous crystals^[76]

个晶化的起点; (2) 晶化起点被包裹到了最终晶体中; (3) 分立的原料物种以及衍生的小结构单元经过液相输运到达相应的位置; (4) 晶化过程是一个以晶化起点为中心、以分子识别为基础连续成键自组装过程; (5) 骨架原子与结构导向剂作用点的距离可用于标定其到达相应位置的时间, 距离越短, 在晶化过程中越早到达相应的位置。

从实际晶体结构出发, 以结构导向剂为中心引入半径可变的“虚拟球”, 探测与该客体分子最紧密接触(close contact)的无机环境, 并逐渐扩展, 可得到客体物种同周围无机物种形成的复合体, 并将其称之为“核心单元(core unit)”。由于晶体的形成过程是一个随时间演化的过程, 因此, 通过对实际晶体结构进行“反向进化”得到的“核心单元”是该结构形成过程中的必经阶段, 并且是开始形成周期性结构的起点。在合适的条件下, 彼此分立的原料物种相互反应形成一些基本的结构单元, 在客体分子的组织下, 首先组装成该“核心单元”, 然后在结构导向作用下, 进一步连续自组装, 最终形成宏观上的晶体。利用“反向进化”法, 可以得到在晶体形成最初阶段可能存在物种的精确结构信息, 并可推断最为可能的晶化途径, 为晶化机理研究以及理论模拟无机微孔晶体的

形成过程提供精确的初始模型和明确的演化方向。这一全新的研究思路可以从精确已知的晶体结构信息中获取在晶体形成最初阶段形成的物种信息, 使原来很难精确定量研究的晶化机理研究变得清晰明了。

6 结论与展望

微孔晶体晶化过程是一个非常复杂的过程, 涉及原料间的聚合反应、无定形物种的解聚反应、液相和固相之间的反应平衡、成键和非键相互作用、结构导向作用等, 是无机合成中最复杂的化学难题之一。尽管人们就这一课题开展了大量的研究, 但还远没有达到得出明确结论的阶段。新的表征手段或现有表征手段的物理分辨率和灵敏度的提高都有助于这一课题的研究。微孔晶体的晶化机理研究如果要有新的突破, 除了寄希望于表征手段, 特别是原位表征手段的进步, 以及新的研究策略外, 还需要结合理论模拟研究。理论模拟研究将有助于人们进一步理解晶化过程中发生的反应, 识别所生成的小结构单元, 并“看到”小结构单元围绕结构导向剂进行组装的动态过程, 理解结构导向效应的本质和来源。只有正确理解了微孔晶体的晶化机理, 才有可能为定向合成具有特定结构的微孔晶体选择合适的途径与条件。

参考文献

- 1 Wright P A. Microporous Framework Solids. Cambridge: RSC Publishing, 2008
- 2 Xu R R, Pang W Q, Yu J H, et al. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. New York: Wiley Interscience, 2007
- 3 Gibbs J W. On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans Connecticut Acad Arts Sci, 1873, 3: 108–248
- 4 Gibbs J W. On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans Connecticut Acad Arts Sci, 1874, 3: 343–524
- 5 Gibbs J W. The Collected Works of J. Willard Gibbs. New Haven: Yale University Press, 1948
- 6 Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Leipzig: Verlag von Theodor Steinkopff, 1939

- 7 Becker R, Döring W. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Annalen Der Physik*, 1935, 416: 719–752
- 8 Mullin J W. Crystallization. Amsterdam: Elsevier Science, 2001
- 9 Xu R R, Zhang J M. The mechanism of formation and crystal growth of molecular-sieve-zeolite-(II)—The study on nucleation of molecular-sieve-zeolite in a liquid phase by the electron diffraction method (in Chinese). *Chem J Chin Univ*, 1981, 2: 520–521 [徐如人, 张建民. 沸石分子筛的生成机理和晶体生长(II)—电子衍射法研究液相中分子筛晶核的生成. *高等学校化学学报*, 1981, 2: 520–521]
- 10 Pope C G. Nucleation and growth theory in zeolite synthesis. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, 21: 333–336
- 11 Kerr G T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of zeolite A. *J Phys Chem*, 1966, 70: 1047–1050
- 12 Ciric J. Kinetics of zeolite A crystallization. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 28: 315–324
- 13 Zhdanov S P. Some problems of zeolite crystallization. In: Flanigen E M, Sand L B, eds. *Molecular Sieve Zeolites-I*. Washington D C: American Chemical Society. 1974. 20–43
- 14 Angell C L, Flank W H. Mechanism of zeolite A synthesis. In: Katzer J R, ed. *Molecular Sieve Zeolites-(II)*. Washington: American Chemical Society, 1977. 194–206
- 15 Xu R R, Liu X S. The mechanism of the formation and the crystal growth of molecular-sieve-zeolite (IX). The liquid phase mechanism of the formation of zeolite K-L (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 1984, 42: 227–232 [徐如人, 刘新生. 沸石分子筛的生成机理与晶体生长(IX)-K-L型沸石生成的液相机理. *化学学报*, 1984, 42: 227–232]
- 16 Brunner G O. A proposal for a mechanism of nucleation in zeolite synthesis. *Zeolites*, 1992, 12: 428–430
- 17 Ueda S, Kageyama N, Koizumi M. Crystallization of zeolite Y from solution phase. In: Olson E, Bisio A, eds. *Proceedings of the 6th International Conference on Zeolites*. Butterworths: Guildford, 1984. 905–913
- 18 Pang W Q, Ueda S, Mitsue K. The synthesis of zeolite NaA from homogeneous solutions and studies of its properties. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, 28: 177–184
- 19 Pang W Q, Qiu S L, Kan Q B, et al. Synthesis and characterization of FAPO-5 crystallized from clear homogeneous solutions. *Stud Surf Sci Catal*, 1989, 49: 281–289
- 20 Kasahara S, Itabashi K, Igawa K. Clear aqueous nuclei solution for faujasite synthesis. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, 28: 185–192
- 21 Houssin C J Y, Mojet B L, Kirschhock C E A, et al. 02-O-01-Small angle X-ray scattering on TPA-silicalite-1 precursors in clear solutions: Influence of silica source and cations. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 135: 140
- 22 Nikolakis V, Vlachos D G, Tsapatsis M. Modeling of zeolite crystallization: The role of gel microstructure. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, 21: 337–346
- 23 Smaih M, Kallus S, Ramsay J D F. *In-situ* NMR study of mechanisms of zeolite A formation. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 135: 189
- 24 Bronic J, Frontera P, Testa F, et al. 02-P-29-Study of zeolite a crystallization from clear solution by hydrothermal synthesis and population balance simulation. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 135: 192
- 25 Grizzetti R, Artioli G. Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear solution by *in situ* and *ex situ* XRPD. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 54: 105–112
- 26 Yu Y, Xiong G, Li C, et al. Characterization of aluminosilicate zeolites by UV-Raman spectroscopy. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 46: 23–34
- 27 Breck D W, Flanigen E M. *Molecular Sieves-Proceedings of the 1st International Zeolite Conference*. London: Soc Chem Ind, 1968. 49
- 28 Breck D W. Crystalline molecular sieves. *J Chem Educ*, 1964, 41: 678
- 29 McNicol B D, Pott G T, Loos K R, et al. Spectroscopic studies of zeolite synthesis: Evidence for a solid-state mechanism. In: Meier W M, Uytterhoeven J B, eds. *Molecular Sieves*. Washington DC: American Chemical Society, 1973. 152–161
- 30 Xu W, Li J, Li W, et al. Nonaqueous synthesis of ZSM-35 and ZSM-5. *Zeolites*, 1989, 9: 468–473
- 31 Huo Q, Xu R. A new route for the synthesis of molecular sieves: Crystallization of AlPO-5 at high temperature. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, (2): 168–169
- 32 Ren L, Wu Q, Yang C, et al. Solvent-free synthesis of zeolites from solid raw materials. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15173–15176
- 33 Jin Y, Sun Q, Qi G, et al. Solvent-free synthesis of silicoaluminophosphate zeolites. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9172–9175
- 34 Serrano D P, Uguina M A, Ovejero G, et al. Evidence of solid-solid transformations during the TS-1 crystallization from amorphous wetness impregnated SiO₂-TiO₂ xerogels. *Micropor Mater*, 1996, 7: 309–321
- 35 Serrano D P, van Grieken R, Sánchez P, et al. Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 46: 35–46
- 36 Uguina M A, Serrano D P, Ovejero G, et al. TS-2 synthesis from wetness-impregnated SiO₂-TiO₂ xerogels. *Zeolites*, 1997, 18: 368–378
- 37 Thomas J M, Bursill L A. Amorphous zeolites. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1980, 19: 745–746
- 38 Derouane E G, Determmier S, Gabelica Z, et al. Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites i. Physico-chemical properties of precursors and intermediates. *Appl Catal*, 1981, 1: 201–224

- 39 Iton L E, Trouw F, Brun T O, et al. Small-angle neutron-scattering studies of the template-mediated crystallization of ZSM-5-type zeolite. *Langmuir*, 1992, 8: 1045–1048
- 40 van Grieken R, Sotelo J L, Menéndez J M, et al. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 39: 135–147
- 41 Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Micropor Mesopor Mater*, 2005, 82: 1–78
- 42 Chen B, Huang Y. ^{17}O Solid-state NMR spectroscopic studies of the involvement of water vapor in molecular sieve formation by dry-gel conversion. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6437–6446
- 43 Burkett S L, Davis M E. Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: An investigation by intermolecular ^1H - ^{29}Si CP mas NMR. *J Phys Chem*, 1994, 98: 4647–4653
- 44 Kirschhock C E A, Ravishankar R, Verspeurt F, et al. Identification of precursor species in the formation of mfi zeolite in the TPAOH-TEOS- H_2O system. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 4965–4971
- 45 Kremer S, Theunissen E, Kirschhock C E A, et al. Microgravity effect on the self-organization of silicalite-1 nanoslabs. *Adv Space Res*, 2003, 32: 259–263
- 46 Kirschhock C E A, Ravishankar R, Looveren L V, et al. Mechanism of transformation of precursors into nanoslabs in the early stages of mfi and mel zeolite formation from TPAOH-TEOS- H_2O and TBAOH-TEOS- H_2O mixtures. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 4972–4978
- 47 Kirschhock C E A, Ravishankar R, Jacobs P A, et al. Aggregation mechanism of nanoslabs with zeolite MFI-type structure. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 11021–11027
- 48 Kirschhock C E A, Buschmann V, Kremer S, et al. Zeosil nanoslabs: Building blocks in $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -mediated synthesis of MFI zeolite. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2637–2640
- 49 Knight C T G, Kinrade S D. Comment on “identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS- H_2O system”. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 3329–3332
- 50 Kragten D D, Fedeyko J M, Sawant K R, et al. Structure of the silica phase extracted from silica/(TPA)OH solutions containing nanoparticles. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 10006–10016
- 51 Ramanan H, Kokkoli E, Tsapatsis M. On the TEM and AFM evidence of zeosil nanoslabs present during the synthesis of silicalite-1. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4558–4561
- 52 Kirschhock C E A, Liang D, Aerts A, et al. Reply. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4562–4564
- 53 Aerts A, Kirschhock C E A, Martens J A. Methods for *in situ* spectroscopic probing of the synthesis of a zeolite. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 4626–4642
- 54 Davis T M, Drews T O, Ramanan H, et al. Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals. *Nat Mater*, 2006, 5: 400–408
- 55 Drews T O, Tsapatsis M. Model of the evolution of nanoparticles to crystals via an aggregative growth mechanism. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 101: 97–107
- 56 Kumar S, Wang Z, Penn R L, et al. A structural resolution cryo-tem study of the early stages of MFI growth. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 17284–17286
- 57 Yamamoto S, Matsuoka O, Sugiyama S, et al. Surface structure of natural crystals of mordenite as imaged by atomic force microscopy. *Chem Phys Lett*, 1996, 260: 208–214
- 58 Komiyama M, Tsujimichi K, Oumi Y, et al. Ambient atomic force microscopy images of stilbite and their interpretation by molecular simulations. *Appl Surf Sci*, 1997, 121: 543–547
- 59 Komiyama M, Yashima T. Atomic force microscopy images of natural zeolite surfaces observed under ambient conditions. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: 3761–3763
- 60 Yamamoto S, Sugiyama S, Matsuoka O, et al. AFM imaging of the surface of natural heulandite. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, 21: 1–6
- 61 Anderson M W, Agger J R, Thornton J T, et al. Crystal growth in zeolite Y revealed by atomic force microscopy. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1996, 35: 1210–1213
- 62 Voltolini M, Artioli G, Moret M. Molecular resolution images of the surfaces of natural zeolites by atomic force microscopy. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, 61: 79–84
- 63 Walker A M, Slater B, Gale J D, et al. Predicting the structure of screw dislocations in nanoporous materials. *Nat Mater*, 2004, 3: 715–720
- 64 Lupulescu A I, Rimer J D. *In situ* imaging of silicalite-1 surface growth reveals the mechanism of crystallization. *Science*, 2014, 344: 729–732
- 65 Dent Glasser L S, Lachowski E E, Cameron G G. Studies on sodium silicate solutions by the method of trimethylsilylation. *J Appl Chem Biotechnol*, 1977, 27: 39–47

- 66 Hoebbel D, Garzó G, Engelhardt G, et al. Ber die silicatanionenkonstitution in tetraethylammoniumsilicaten und ihren wäßrigen lösungen (in German). *Z Anorg Allg Chem*, 1980, 465: 15–33
- 67 Hoebbel D, Garzó G, Engelhardt G, et al. Ber die konstitution und verteilung der silicatanionen in wäßrigen tetramethylammonium-silicatlösungen (in German). *Z Anorg Allg Chem*, 1982, 494: 31–42
- 68 Hoebbel D, Garzó G, Ujszászi K, et al. Herstellung und anionenkonstitution von kristallinen tetramethylammonium-alumosilicaten und –alumosilicatlösungen (in German). *Z Anorg Allg Chem*, 1982, 484: 7–21
- 69 Hoebbel D, Vargha A, Engelhardt G, et al. Zum anionenaufbau von tetra-n-butylammoniumsilicaten und ihren wäßrigen lösungen (in German). *Z Anorg Allg Chem*, 1984, 509: 85–94
- 70 Harris R K, Knight C T G, Hull W E. Nature of species present in an aqueous solution of potassium silicate. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 1577–1578
- 71 Knight C T G, Balec R J, Kinrade S D. The structure of silicate anions in aqueous alkaline solutions. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8148–8152
- 72 Pelster S A, Weimann B, Schaack B B, et al. Dynamics of silicate species in solution studied by mass spectrometry with isotopically labeled compounds. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6674–6677
- 73 Lim I H, Schrader W, Schüth F. The formation of zeolites from solution-analysis by mass spectrometry. *Micropor Mesopor Mater*, 2013, 166: 20–36
- 74 Fan F, Feng Z, Li G, et al. *In situ* UV Raman spectroscopic studies on the synthesis mechanism of zeolite X. *Chem Eur J*, 2008, 14: 5125–5129
- 75 Cheng T, Xu J, Li X, et al. Molecular engineering of microporous crystals: (IV) Crystallization process of microporous aluminophosphate $\text{AlPO}_4\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 152: 190–207
- 76 Yan W, Song X, Xu R. Molecular engineering of microporous crystals: (I) New insight into the formation process of open-framework aluminophosphates. *Micropor Mesopor Mater*, 2009, 123: 50–62
- 77 Mintova S, Olson N H, Valtchev V, et al. Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature. *Science*, 1999, 283: 958–960
- 78 Shi J M, Anderson M W, Carr S W. Direct observation of zeolite A synthesis by *in situ* solid-state NMR. *Chem Mater*, 1996, 8: 369–375
- 79 Taulelle F, Haouas M, Gerardin C, et al. NMR of microporous compounds from *in situ* reactions to solid paving. *Colloid Surf A Physicochem Eng Asp*, 1999, 158: 299–311
- 80 Grandjean D, Beale A M, Petukhov A V, et al. Unraveling the crystallization mechanism of CoAPO-5 molecular sieves under hydrothermal conditions. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14454–14465
- 81 Beale A M, van der Eerden A M J, Grandjean D, et al. Monitoring the coordination of aluminium during microporous oxide crystallisation by *in situ* soft X-ray absorption spectroscopy. *Chem Commun*, 2006, 4410–4412
- 82 Barrer R M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. New York: Academic Press, 1982
- 83 Barrer R M. Zeolites and their synthesis. *Zeolites*, 1981, 1: 130–140
- 84 Flanigen E M. A review and new perspectives in zeolite crystallization. In: Meier W M, Uytterhoeven J B, eds. *Molecular Sieves*. Washington: American Chemical Society, 1973. 119–139
- 85 Nakagawa Y, Lee G S, Harris T V, et al. Guest/host relationships in zeolite synthesis: Ring-substituted piperidines and the remarkable adamantane mimicry by 1-azonio spiro[5.5] undecanes. *Micropor Mesopor Mater*, 1998, 22: 69–85
- 86 Zones S I, Nakagawa Y, Yuen L T, et al. Guest/host interactions in high silica zeolite synthesis: [5.2.1.02.6] Tricyclodecanes as template molecule. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7558–7567
- 87 Calabro D C, Cheng J C, Crane J R A, et al. Synthetic porous crystalline MCM-68, its synthesis and use. US Patent, 6049018, 2000-04-11
- 88 Dorset D L, Weston S C, Dhingra S S. Crystal structure of zeolite MCM-68: A new three-dimensional framework with large pores. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 2045–2050
- 89 Lee G S, Zones S I. Polymethylated [4.1.1] octanes leading to zeolite SSZ-50. *J Solid State Chem*, 2002, 167: 289–298
- 90 Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. Aluminophosphate molecular-sieves-a new class of microporous crystalline inorganic solids. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 1146–1147
- 91 Wilson S T, Lok B M, Flanigen E M. Crystalline metallophosphate compositions. US Patent, 4310440, 1982-01-12
- 92 Lok B M, Cannan T R, Messina C A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites*, 1983, 3: 282–291
- 93 Tong X, Xu J, Wang C, et al. Molecular engineering of microporous crystals: (V) Investigation of the structure-directing ability of piperazine in forming two layered aluminophosphates. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 155: 153–166
- 94 Tong X, Xu J, Xin L, et al. Molecular engineering of microporous crystals: (VI) Structure-directing effect in the crystallization process of layered aluminophosphates. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 164: 56–66

- 95 Tong X, Xu J, Li X, et al. Molecular engineering of microporous crystals: (VII) The molar ratio dependence of the structure-directing ability of piperazine in the crystallization of four aluminophosphates with open-frameworks. *Micropor Mesopor Mater*, 2013, 176: 112–122
- 96 Tong X, Xu J, Wang C, et al. The dependence of the structure-directing effect of piperazine and the crystallization pathways of open-framework aluminophosphates on the local environment of the initial mixture. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, 183: 108–116
- 97 Lu H, Xu J, Gao P, et al. Molecular engineering of microporous crystals: (VIII) The solvent-dependence of the structure-directing effect of ethylenediamine in the synthesis of open-framework aluminophosphates. *Micropor Mesopor Mater*, 2015, 208: 105–112
- 98 Huang P, Xu J, Wang C, et al. The temperature-dependence of the structure-directing effect of 2-methylpiperazine in the synthesis of open-framework aluminophosphates. *RSC Adv*, 2014, 4: 39011–39019
- 99 Flanigen E M, Patton R L. Silica polymorph and process for preparing same. US Patent, 4073865, 1978-02-14
- 100 Guth J L, Kessler H, Wey R. New route to pentasil-type zeolites using a non alkaline medium in the presence of fluoride ions. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, 28: 121–128
- 101 Akporiaye D E, Fjellvåg H, Halvorsen E N, et al. Uio-7: A new aluminophosphate phase solved by simulated annealing and high-resolution powder diffraction. *J Phys Chem*, 1996, 100: 16641–16646
- 102 Caullet P, Guth J L, Hazm J, et al. Synthesis, characterization and crystal structure of the new clathrasil phase octadecasil. *Eur J Solid State Inorg Chem*, 1991, 28: 345–361
- 103 Vandegoor G, Freyhardt C C, Behrens P. The cobalticinium cation $[\text{Co(III)}(\text{Mu(5)-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ —A metal-organic complex as a novel template for the synthesis of clathrasils. *Z Anorg Allg Chem*, 1995, 621: 311–322
- 104 Barrett P A, Cambor M A, Corma A, et al. Synthesis and structure of as-prepared ITQ-4, a large pore pure silica zeolite: The role and location of fluoride anions and organic cations. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 4147–4155
- 105 Cambor M A, Díaz-Cabañas M-J, Perez-Pariente J, et al. SSZ-23: An odd zeolite with pore openings of seven and nine tetrahedral atoms. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 2122–2126
- 106 Price G D, Pluth J J, Smith J V, et al. Crystal structure of tetrapropylammonium fluoride-containing precursor to fluoride silicalite. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 5971–5977
- 107 Balkus J K J, Hargis C D, Kowalak S. Synthesis of NaX zeolites with metallophthalocyanines. In: Bein T, ed. *Supramolecular Architecture*. Washington: American Chemical Society, 1992. 347–354
- 108 Balkus J K J, Ramsaran A, Szostak R, et al. Synthesis and characterization of zeolites prepared using metallocene templates. In: Treacy M J, Marcus B K, Bisher M E, et al, eds. *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*. Warrendale: MRS, 1999. 1931–1935
- 109 Balkus J K J, Gabrielov A G, Sandler N. Molecular sieve synthesis using metallocenes as structure directing agents. *Abstracts Pap Am Chem Soc*, 1994, 208: 502
- 110 Balkus Jr K J, Biscotto M, Gabrielov A G. The synthesis and characterization of UTD-1: The first large pore zeolite based on a 14 membered ring system. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, 105: 415–421
- 111 Morgan K, Gainsford G, Milestone N. A novel layered aluminium phosphate $[\text{Co(en)}_3\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ assembled about a chiral metal complex. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, (4): 425–426
- 112 Yu J, Wang Y, Shi Z, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of two new zinc phosphates assembled about a chiral metal complex: $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3]_2[\text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8]$ and $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3][\text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chem Mater*, 2001, 13: 2972–2978
- 113 Bruce D A, Wilkinson A P, White M G, et al. The synthesis and characterization of an aluminophosphate with chiral layers; *trans*- $\text{Co}(\text{dien})_2\cdot \text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *J Solid State Chem*, 1996, 125: 228–233
- 114 Gray M J, Jasper J D, Wilkinson A P, et al. Synthesis and synchrotron microcrystal structure of an aluminophosphate with chiral layers containing λ tris(ethylenediamine)cobalt(III). *Chem Mater*, 1997, 9: 976–980
- 115 Fois E, Gamba A, Tilocca A. Structure and dynamics of the flexible triple helix of water inside VPI-5 molecular sieves. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 4806–4812
- 116 Schmidt W, Schüth F, Reichert H, et al. VPI-5 and related aluminophosphates: Preparation and thermal stability. *Zeolites*, 1992, 12: 2–8
- 117 De Witte B, Patarin J, Guth J L, et al. Synthesis of mazzite-type zeolites in the presence of organic solvents: Study of the structure directing role of p-dioxane. *Micropor Mater*, 1997, 10: 247–257
- 118 Keijsper J J, Mackay M. Process for preparing a crystalline zeolite. US Patent, 5275799. 1994-01-04
- 119 Delprato F, Delmotte L, Guth J L, et al. Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-etherbased supramolecules as templates. *Zeolites*, 1990, 10: 546–552
- 120 Dorset D L, Strohmaier K G, Kliewer C E, et al. Crystal structure of ITQ-26, a 3D framework with extra-large pores. *Chem Mater*, 2008, 20: 5325–5331

- 121 Dorset D L, Kennedy G J, Strohmaier K G, et al. P-derived organic cations as structure-directing agents: Synthesis of a high-silica zeolite (ITQ-27) with a two-dimensional 12-ring channel system. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8862–8867
- 122 Yan W F, Xin L, Olman V, et al. Molecular engineering of microporous crystals: (II) A new method to describe the structures of zeolites and related open-framework crystalline materials. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, 131: 148–161

Crystallization of microporous crystals

TONG XiaoQiang^{1,2} & YAN WenFu¹

¹State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

²College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China

Zeolites and related microporous crystalline materials have been widely used as ion-exchangers in detergent industry, catalysts in petrochemical and chemical industry, and adsorbents in air separation by pressure swing adsorption. Its crystallization mechanism has been an important issue in zeolite field. Great efforts have been made to understand the events happened in the crystallization process and how the crystallization started. However, a well-accepted conclusion has far been achieved due to the inherent complexity of the synthesis systems and the low resolution of current characterization techniques. This paper briefly reviewed the studies on the crystallization mechanism and crystallization process of microporous crystals. The main points of view on the nucleation and crystal growth were introduced, including “solution-mediated transport mechanism”, “solid hydrogel transformation mechanism”, “dual-phase transition mechanism”, and “generalized mechanism”. In the study of the crystallization of microporous crystals, the identification of the fragments or small structural units is also very important. The typical characterization techniques that can provide such information are briefly introduced, including high resolution chromatography, *in situ* and *ex situ* nuclear magnetic resonance (NMR) with newly developed cross polarization (CP), magic angle spinning (MAS), dipolar diphasing, total side-band suppression, multiple-quantum magic-angle spinning (MQMAS), and rotational-echo double resonance (REDOR) methods, electrospray ionization mass spectrography (ESI-MS), and ultraviolet Raman spectra (UV-Raman). Combination of the experimental data and the corresponding calculation can determine the small structural units that cannot be identified by the experimental data only. In the crystallization of microporous crystals, templates or structure-directing agents played an extremely important role. In this paper, the diversity of the templates or structure-directing agents was reviewed and the corresponding classification was applied. Finally, a recently developed “reverse temporal evolution” crystallization process was introduced, which might be used to get the structural information of the species finally included into the structure of the resulting open framework at the very early stage of the formation process as well as the structural information of the starting point of the crystallization that a single crystal grew from.

microporous crystals, open-framework, crystallization mechanism, nucleation, crystal growth, structure-directing effect

doi: 10.1360/N972015-00492

补充材料

图 S1 沸石晶化新机理

图 S2 前驱体附着 Silicalite-1 晶体实验结果及示意图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.